

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Oktober 2002 (24.10.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/083410 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B32B 17/10, G02B 5/28

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/03615

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. April 2002 (02.04.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 17 786.0 10. April 2001 (10.04.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DÖBLER, Martin [DE/DE]; Flotowstrasse 13, 40593 Düsseldorf (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: HEAT-ABSORBING LAYER SYSTEM

(54) Bezeichnung: WÄRMEABSORBIERENDES SCHICHTSYSTEM

(57) Abstract: The invention relates to a heat-absorbing layer system, comprising at least one first layer (A), a second layer (B) and a third layer (C), wherein layer (A) contains an ultraviolet absorber, layer (B) contains an organic infrared absorber and an ultraviolet absorber and layer (C) is an interference layer which is reflecting in the infrared range.

(57) Zusammenfassung: Ein wärmeabsorbierendes Schichtsystem, welches mindestens eine erste Schicht (A), eine zweite Schicht (B) und eine dritte Schicht (C) enthält, wobei Schicht (A) Ultraviolett-Absorber enthält, Schicht (B) organischen Infrarot-Absorber und Ultraviolett-Absorber enthält und Schicht (C) eine im Infrarotbereich reflektierende Interferenzschicht ist.



WO 02/083410 A1

Wärmeabsorbierendes Schichtsystem

Die Erfindung betrifft ein wärmeabsorbierendes Schichtsystem, das mindestens eine erste Schicht (A), eine zweite Schicht (B) und eine dritte Schicht (C) enthält sowie dessen Herstellung, Verwendung und daraus hergestellte Erzeugnisse.

Im Automobilbau werden aus Sicherheitsgründen, wie beispielsweise Hochsicherheit bei Verkehrsunfällen, aber auch aus Gründen der größeren Designfreiheit thermoplastische Verschleißmaterialien anstelle von Glas gewünscht. Ein Problem bei dem Einsatz von transparenten Thermoplasten für Verschleißelemente im Automobilbau ist die zu hohe Transmission im nahen Infrarot (NIR), was im Sommer zu einer unerwünscht starken Erwärmung des Fahrgastinnenraumes führen kann.

Für Anwendungen im Bereich Automobilverschleißung ist für die meisten Fälle eine Transmission im sichtbaren (LTA-Wert) von mindestens 70 % vorgeschrieben. Dieser Wert ist in SAE J 1796 (Ausgabe Mai 1995) definiert.

Für die Effizienz der Wärmeabsorption wird der TDS-Wert (Solar Direct Transmittance) verwendet gemäß SAE J 1796, Ausgabe Mai 1995. Der Wert beschreibt, wie viel % der solaren Energie die Probe durchdringt und somit zur Erwärmung des Innenraumes beiträgt. Je höher der TDS-Wert ist, desto schlechter sind die wärmeabweisenden Eigenschaften des Systems.

In der Literatur sind verschiedene wärmeabweisende Systeme, die im NIR eine geringe Transmission haben, beschrieben worden. Einerseits sind Oberflächenbeschichtungen oder Lacksysteme bekannt, andererseits gibt es auch infrarotabsorbierende Additive für transparente thermoplastische Polymere.

Infrarotabsorber, die als Zusatz zu Thermoplasten eingesetzt werden und die Erwärmung einschränken, sind beispielsweise in J. Fabian, H. Nakazumi, H. Matsuoka, Chem. Rev. 92, 1197 (1992), US 5 712 332 und JP 06240146 A) beschrieben. Nach-

teilig an derartigen Zusätzen ist die beschränkte Wärmeabschirmung und/oder deren geringe thermische und/oder fotochemische Beständigkeit.

5 Als NIR-Schutz sind ferner metallisierte Folien bekannt (siehe z.B. DE-A 195 37 263), die mit dem transparenten Thermoplasten des Verschleißelements verklebt werden. Derartige Folien werden im Handel beispielsweise unter dem Namen Scotchtint® der Firma 3M angeboten. Nachteilig an derartigen System ist jedoch, dass die Transmission im sichtbaren Bereich zu gering ist. Ein LTA-Wert von größer als 70 % bei gleichzeitig gutem Wärmeschutz (TDS-Wert < 50 %) ist mit
10 diesem System nicht erreichbar.

Schließlich sind in der Literatur Folien bekannt, die aufgrund von Interferenzeffekten NIR-reflektierende Eigenschaften besitzen. Solche Folien und deren Einsatz als
15 wärmeabsorbierende Schichtsysteme für transparente thermoplastische Verschleißelemente sind beispielsweise in den WO 97/01778 und WO 97/01440 beschrieben. Interferenzfolien dieser Art sind im Handel beispielsweise unter der Bezeichnung „Solar Reflecting Film, N-NPE 1458LP“ von der Firma 3M erhältlich. Nachteilig an derartigen Systemen ist jedoch ebenfalls, dass ein zu geringer Anteil der solaren Wärmestrahlung abgeschirmt wird und die mit derartigen Folien ausge-
20 rüsteten Verschleißelemente zu hohe TDS-Werte aufweisen.

Neben den geforderten spektralen Eigenschaften ist es für Außenanwendungen ferner erforderlich, dass die wärmeabsorbierenden Systeme eine hohe Langzeitwitterungs-
beständigkeit, d. h. eine hohe Langzeitlichtbeständigkeit gegen Verfärbung und Aus-
25 bleichen, aufweist.

In der JP 10-077360 A werden dünne, filmartige wärmeabsorbierende Schichtsysteme beschrieben, die gleichzeitig (A) einen Phthalocyanin-Infrarot-Absorber und (B) einen Ultraviolett-Absorber enthalten. Hierdurch soll die Witterungsbeständig-
30 keit der Wärmeschutzschicht verbessert werden. Gemäß einem Ausführungsbeispiel wird eine filmartige Beschichtungsschicht mit einer Dicke von 0,13 mm vorgeschla-

gen, die sowohl Phthalocyanin-Infrarot-Absorber, als auch Ultraviolett-Absorber enthält. Eine derartige Beschichtungsschicht weist in 48-Stunden Schnellbewitterungstests zwar eine akzeptable Witterungsbeständigkeit auf. Nachteilig ist jedoch die schlechte Langzeitwitterungsbeständigkeit bei Bewitterungstests von mehr als 500 Stunden. Ferner weisen die in dieser Veröffentlichung beschriebenen dünnen filmartigen Beschichtungsschichten unzureichende optische Eigenschaften auf und sind daher für die Anwendung in der Automobilverglasung ungeeignet.

Es ist ferner allgemein bekannt, dass bestimmte Thermoplaste durch Verwendung von UV-absorbierenden Lacken und/oder coextrudierten Schichten mit hohem Gehalt an UV-Absorber geschützt werden können. So ist etwa aus der EP 0 110 221 A bekannt, die Witterungsbeständigkeit von Polycarbonat-Kunststofftafeln durch Beschichtung mit einer Schicht, enthaltend 3 bis 15 Gew.% eines UV-Absorber, zu verbessern. Die in dieser Druckschrift beschriebenen Mehrschichtsysteme enthalten keinen Infrarot-Absorber.

Schließlich werden in der EP 0 774 551 A Wärmefilter auf der Basis von anorganischen Pigmenten beschrieben, welche eine UV-absorbierende Schutzschicht aufweisen. Anorganische Pigmente haben den Nachteil, dass sie sich in Thermoplasten nicht lösen, so dass keine im sichtbaren Bereich transparente Formkörper mit geringer Trübung resultieren.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein wärmeabsorbierendes Schichtsystem bereitzustellen, das bei möglichst einfacher und preiswerter Herstellungsweise eine hervorragende Langzeitwitterungsbeständigkeit sowie ausgezeichnete optische Eigenschaften wie Transparenz und Glanz aufweist und zur Wärmeisolierung von transparenten Kunststoffverscheibungselementen eingesetzt werden kann. Das wärmeabsorbierende Beschichtungssystem soll ein ausgewogenes Verhältnis von LTA- und TDS-Werten, bestimmt nach SAE J 1796, aufweisen. Insbesondere sollen die wärmeabsorbierenden Beschichtungssysteme einen TDS-Wert von weniger als 50 % und gleichzeitig einen LTA von größer als 70 % aufweisen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein transparentes wärmeabsorbierendes Schichtsystem gelöst, das eine erste Schicht (A), eine zweite Schicht (B) und eine dritte Schicht (C) enthält und worin Schicht (A) Ultraviolett-Absorber enthält,
5 Schicht (B) organischen Infrarot-Absorber und Ultraviolett-Absorber enthält und Schicht (C) eine im Infrarotbereich reflektierende Interferenzschicht ist.

Das erfindungsgemäße wärmeabsorbierende Schichtsystem zeichnet sich durch einen dreischichtigen Aufbau aus, in dem die Wärmeabsorption sowohl durch die Interferenzschicht Schicht (C) als auch durch eine organischen Infrarot-Absorber und Ultraviolett-Absorber enthaltende Schicht (B) erfolgt. Darüber hinaus enthält das erfindungsgemäße Schichtsystem noch eine weitere Schicht (A) mit zusätzlichem Ultraviolett-Absorber, die den in Schicht (B) enthaltenen Infrarot-Absorber vor Zersetzung durch Sonneneinstrahlung schützt.

15 Überraschend wurde gefunden, dass das erfindungsgemäße Schichtsystem neben einem besonders ausgewogenen Verhältnis von LTA- und TDS-Werten eine ausgezeichnete Witterungsbeständigkeit aufweist. Die erfindungsgemäßen Schichtsysteme weisen mit einem LTA-Wert von > 70 % eine hohe Transparenz und gleichzeitig mit
20 TDS-Werten von weniger als 50 % eine geringe Wärmetransmission auf. Die erfindungsgemäßen Schichtsysteme zeichnen sich darüber hinaus durch eine ausgezeichnete Langzeitwitterungsbeständigkeit aus, was sie besonders geeignet zum Einsatz als Verschleißelemente für Außenanwendungen macht.

25 Schicht (B) des erfindungsgemäßen Schichtsystems zeichnet sich dadurch aus, dass sie sowohl organischen Infrarot-Absorber als auch Ultraviolett-Absorber enthält. Durch das gemeinsame Vorliegen der beiden Additive in derselben Schicht wird ein Großteil des empfindlichen organischen Infrarot-Absorbers vor UV-Strahlung geschützt. Zusätzlich wird der organische Infrarot-Absorber durch eine weitere Schicht,
30 enthaltend Ultraviolett-Absorber (Schicht A, "UV-Schicht"), vor Zersetzung durch UV-Strahlung geschützt. Da die UV-Schicht (Schicht A) u.a. dem Schutz von NIR-

Farbstoff in Schicht (B) vor UV-Strahlen dienen soll, ist es vorteilhaft, Schicht (A) in Richtung der einfallenden Lichteinstrahlung oberhalb von Schicht (B) anzuordnen.

5 Die Interferenzschicht (C) des erfindungsgemäßen Schichtsystems ist eine im nahen Infrarotbereich reflektierende Interferenzschicht. Erfindungsgemäß geeignete Interferenzschichten (C) sind beispielsweise selektiv reflektierende Wechselschichtsysteme, die mindestens zwei transparente Schichten (C1) und (C2) mit unterschiedlichen Brechungsindizes enthalten.

10 Als Schicht C einsetzbare Wechselschichtsysteme sind Schichtsysteme, welche aus mehreren Schichten („Quaterwave-Schichten“) mit unterschiedlichem Brechungsindex bestehen. Gemäß den allgemein bekannten Regeln der Optik lassen sich im nahen Infrarot selektiv reflektierende Anordnungen erhalten. Bevorzugt geeignet sind
15 einerseits thermoplastische Wechselschichtsysteme, welche beispielsweise durch Coextrusion hergestellt werden, und andererseits Wechselschichtsysteme bestehend aus Schichten von Metallen, Metalloxiden, Metallnitriden und/oder Metalloxynitriden.

20 Ganz besonders bevorzugt werden aufgrund der besseren Verarbeitbarkeit und Verformbarkeit thermoplastischen Wechselschichtsysteme verwendet, wie beispielsweise der von der Firma 3M angebotene Film „Solar Reflecting Film, N-NPE 1458 LP“.

25 Beginnend mit der der Lichteinstrahlung zugewandten Seite ist folgender Schichtaufbau des erfindungsgemäßen Schichtsystems vorteilhaft:

Schicht (A) - Schicht (B) - Schicht (C) oder
Schicht (A) - Schicht (C) - Schicht (B).

30 In diesem Fall ist besonders vorteilhaft, wenn Schicht (A) als Lack oder als polymere Schicht und Schicht (B) als polymere Schicht ausgebildet ist.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfasst das erfindungsgemäße Schichtsystem ferner ein Substrat (S) auf Basis von Glas oder einem transparenten thermoplastischen Polymeren. Besonders bevorzugt ist ein Substrat (S) auf Basis von Polycarbonat oder Polyestercarbonat. In diesem Fall weist das erfindungsgemäße Schichtsystem, beginnend mit der der Lichteinstrahlung zugewandten Seite, vorzugsweise folgenden Schichtaufbau auf:

Schicht (A) - Schicht (B) - Substrat (S) - Schicht (C) oder
Schicht (A) - Substrat (S) - Schicht (B) - Schicht (C) oder
Schicht (A) - Substrat (S) - Schicht (C) - Schicht (B) oder
Schicht (A) - Schicht (C) - Substrat (S) - Schicht (B) oder
Schicht (A) - Schicht (B) - Schicht (C) - Substrat (S) oder
Schicht (A) - Schicht (C) - Schicht (B) - Substrat (S).

Ganz besonders bevorzugt weist das erfindungsgemäße Schichtsystem, beginnend mit der der Lichteinstrahlung zugewandten Seite, folgenden Schichtaufbau auf:

Schicht (A) - Schicht (B) - Substrat (S) - Schicht (C) oder
Schicht (A) - Substrat (S) - Schicht (B) - Schicht (C).

Falls Schicht (B) als Substrat (S) ausgebildet ist, weist Schicht (B) vorzugsweise eine Dicke von 1 bis 30 mm, insbesondere 2 bis 8 mm, am bevorzugtesten 3 bis 5 mm auf.

Vorteilhaft ist ferner, wenn Schicht (A) oder Schicht (B) als Substrat (S) ausgebildet ist. Ganz besonders bevorzugt ist, wenn Schicht (B) als Substrat (S) ausgebildet ist.

Es wurde ferner gefunden, dass es vorteilhaft ist, wenn die einzelnen Schichten des erfindungsgemäßen Schichtsystems in bestimmten Dicken ausgestaltet sind.

Die Schichten (A) und (B) weisen vorzugsweise eine Dicke von jeweils 1 bis 100 µm auf. Sie können jeweils als Lack oder als coextrudierte Schicht ausgebildet sein. In ersterem Fall weist die Schicht vorzugsweise eine Dicke von 3 bis 5 µm, in letzterem Fall eine Dicke von 30 bis 80 µm auf. Falls Schicht (A) oder (B) als Substrat (S) ausgebildet ist, weist diese vorzugsweise eine Dicke von 1 bis 30 mm, insbesondere 3 bis 5 mm auf.

Schicht (C) weist vorzugsweise eine Dicke von 0,1 bis 200 µm auf. Sie ist vorzugsweise als Folie ausgebildet.

Das Substrat (S) weist vorzugsweise eine Dicke von 1 bis 30 mm, insbesondere von 3 bis 5 mm auf.

Das erfindungsgemäße Schichtsystem weist ein ausgezeichnetes Transparenz- und Trübungsverhalten bei gleichzeitig hervorragender Langzeitwitterungsbeständigkeit auf. Insbesondere zeichnet es sich dadurch aus, dass es neben einem TDS-Wert von kleiner als 50 % einen LTA-Wert von größer als 70 % aufweist. Sowohl herstellungstechnisch, als auch eigenschaftsspezifisch für die Anwendung in der Automobilverglasung hat es sich als besonders vorteilhaft herausgestellt, wenn NIR/UV-Schicht (Schicht B) und UV-Schicht (Schicht A) als coextrudierte Polymerschichten in den entsprechenden Dicken ausgebildet sind.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält Schicht (B) als einzige Schicht im Schichtsystem organische IR-Absorber.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das erfindungsgemäße Schichtsystem neben den Schichten (A), (B) und (C) noch mindestens eine weitere transparente Schicht (D), welche vorzugsweise weder einen organischen Infrarot-, noch einen Ultraviolett-Absorber enthält. Schicht (D) wird auch als "Klarschicht" bezeichnet und dient der Verbesserung der Kratzfestigkeit oder der Erhöhung der mechanischen Steifigkeit. Im erfindungsgemäßen Schichtsystem kön-

nen eine oder mehrere Klarschichten vorhanden sein. Vorzugsweise werden 1 bis 3 Klarschichten, besonders bevorzugt 1 Klarschicht eingesetzt. Die Klarschichten können an beliebiger Stelle im Schichtsystem, d.h. ober-, unterhalb und/oder zwischen den Schichten (A), (B) und (C), angeordnet werden. Besonders vorteilhaft ist jedoch ein Schichtsystem, in dem die Klarschicht (D) als oberste Schicht, bezogen auf die Sonneneinstrahlung, angeordnet ist. Hinsichtlich des Materials der Klarschicht (D) liegen keine besonderen Einschränkungen vor; in der Regel ist es jedoch vorteilhaft, die Klarschicht als Polymer- oder Glasschicht auszubilden. Als Polymerschichten kommen insbesondere Schichten aus transparenten Thermoplasten in Frage. Besonders geeignete transparente Thermoplasten sind Polycarbonate oder Copolycarbonate. Für die optischen Eigenschaften des Schichtsystems ist es vorteilhaft, wenn in Schicht (D) dasselbe Polymer wie in den übrigen Schichten eingesetzt wird. Bei einem erfindungsgemäßen Schichtsystem, bei dem die Schichten (A) und/oder (B) beispielsweise Schichten auf Basis von Polycarbonat sind, ist es vorteilhaft, wenn auch Schicht (D) eine Schicht auf Basis von Polycarbonat ist.

Schicht (D) kann als Lack oder als coextrudierte Schicht ausgebildet sein. In ersterem Fall weist Schicht (D) vorzugsweise eine Dicke von 0,1 bis 30 µm, insbesondere von 0,3 bis 10 µm auf. In letzterem Fall weist Schicht (D) vorzugsweise eine Dicke von 0,01 bis 30 mm, insbesondere von 3 bis 5 mm auf.

Organische Infrarotabsorber, die zum Einsatz im erfindungsgemäßen Schichtsystem geeignet sind, sind Verbindungen, welche ihr Absorptionsmaximum im nahen Infrarot zwischen 700 nm und 1500 nm besitzen. Geeignet sind literaturbekannte Infrarot-Absorber, wie sie z. B. in M. Matsuoka, Infrared Absorbing Dyes, Plenum Press, New York, 1990 stoffklassenmäßig beschrieben sind. Besonders geeignet sind Infrarot-Absorber aus den Stoffklassen der Phthalocyanine, der Naphthalocyanine, der Metallkomplexe, der Azofarbstoffe, der Anthraquinone, der Quadratsäurederivate, der Immoniumfarbstoffe, Perylene sowie der Polymethine. Davon sind ganz besonders Phthalocyanine und Naphthalocyanine geeignet. Aufgrund der

verbesserten Löslichkeit in Thermoplasten sind Phthalocyanine und Naphthalocyanine mit sperrigen Seitengruppen vorzuziehen.

5 Hinsichtlich der Menge des in Schicht (B) enthaltenen organischen Infrarot-Absorbers liegen keine besonderen Beschränkungen vor, solange die gewünschte Absorption von Wärmestrahlung und eine ausreichende Transparenz des Schichtsystems gewährleistet ist. Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn Schicht (B) organischen Infrarot-Absorber in einer Menge von 0,001 bis 10 g/m², insbesondere von 0,1 bis 1 g/m² enthält. Je nach Extinktionskoeffizient und Schichtdicke der
10 NIR/UV-Schicht (Schicht B) werden die Infrarot-Absorber vorzugsweise in Konzentrationen zwischen 1 und 10.000 ppm eingesetzt, bevorzugt zwischen 10 und 1.000 ppm und ganz besonders bevorzugt zwischen 20 und 400 ppm. Besonders geeignet sind auch Mischungen von Infrarot-Absorbern. Der Fachmann kann mit Farbstoffen unterschiedlicher Wellenlängen der Absorptionsmaxima eine Optimierung
15 der Absorption im nahen Infrarotbereich erreichen.

Zum Einsatz im erfindungsgemäßen Schichtsystem geeignete Ultraviolett-Absorber sind Verbindungen, welche ein Absorptionsmaximum zwischen 280 und 370 nm bevorzugt zwischen 320 und 350 nm besitzen. Derartige Verbindungen und deren
20 Herstellung sind literaturbekannt und sind beispielsweise in den EP 0 839 623 A, WO 96/15102 und EP 0 500 496 A beschrieben. Für den Einsatz im erfindungsgemäßen Schichtsystem besonders geeignete Ultraviolett-Absorber sind Benzotriazole, Triazine, Benzophenone und/oder arylierte Cyanoacrylate.

25 Besonders geeignete Ultraviolett-Absorber sind Hydroxy-Benzotriazole, wie 2-(3',5'-Bis-(1,1-dimethylbenzyl)-2'-hydroxy-phenyl)-benzotriazol (Tinuvin[®] 234, Ciba Spezialitätenchemie, Basel), 2-(2'-Hydroxy-5'-(tert.-octyl)-phenyl)-benzotriazol (Tinuvin[®] 329, Ciba Spezialitätenchemie, Basel), 2-(2'-Hydroxy-3'-(2-butyl)-5'-(tert.-butyl)-phenyl)-benzotriazol (Tinuvin[®] 350, Ciba Spezialitätenchemie, Basel), Bis-(3-
30 (2H-benzotriazolyl)-2-hydroxy-5-tert.-octyl)methan, (Tinuvin[®] 360, Ciba Spezialitätenchemie, Basel), 2-(Hydroxy-2-hydroxyphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin

(Tinuvin[®] 1577, Ciba Spezialitätenchemie, Basel), sowie das Benzophenon 2,4-Dihydroxy-benzophenon (Chimasorb22[®], Ciba Spezialitätenchemie, Basel), 2-Propenoicacid, 2-cyano-3,3-diphenyl-, 2,2-bis[[(2-cyano-1-oxo-3,3-diphenyl-2-propenyl)oxy]methyl]-1,3-propanediylester (9CI) (Uvinul[®] 3030, BASF AG Ludwigshafen). Es können auch Mischungen dieser Ultraviolett-Absorber eingesetzt werden.

Ferner können auch nanoskalige anorganische UV-Absorber mit oder ohne organische UV-Absorber verwendet werden. Bevorzugt sind TiO₂, ZnO und CeO₂. Die Größe dieser Partikel ist kleiner als 100 nm: Die Herstellung ist bekannt.

Hinsichtlich der Menge des im Schichtsystem enthaltenen Ultraviolett-Absorbers liegen keine besonderen Beschränkungen vor. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält Schicht (A) Ultraviolett-Absorber in einer Menge von 0,1 bis 40 Gew.%, insbesondere von 1 bis 10 Gew.%. Als vorteilhaft hat sich ferner erwiesen, wenn Schicht (B) Ultraviolett-Absorber in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.%, insbesondere 0,2 bis 1 Gew.% enthält.

Hinsichtlich des Basismaterials für die Schichten (A), (B) und (C), (D) und (S) liegen keine besonderen Beschränkungen vor, solange das Material eine hohe Transparenz und Witterungsbeständigkeit aufweist und somit für den Einsatz in der Automobilverglasung geeignet ist. Als besonderes vorteilhaft hat sich jedoch herausgestellt, wenn die einzelnen Schichten des Schichtsystems Schichten auf Basis von Polymeren oder Lacken sind. Dies bedeutet, dass die organischen Infrarot-Absorber und/oder Ultraviolett-Absorber, soweit in den einzelnen Schichten enthalten, in eine Polymer- oder Lackschicht eingebracht sind.

Vorzugsweise werden transparente thermoplastische Polymere eingesetzt.

Transparente thermoplastische Polymere im Sinne der Erfindung sind z. B. Polymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren und/oder Polykondensate von bifunktionellen reaktiven Verbindungen. Beispiele für transparente thermoplastische

Polymere sind z. B. Polycarbonate oder Copolycarbonate auf Basis von Diphenolen, Poly- oder Copolyacrylate und Poly- oder Copolymethacrylat wie z. B. Poly- oder Copolymethylmethacrylate sowie Copolymere mit Styrol wie z. B. transparentes Polystyrolacrylnitril (PSAN) oder Polymere auf der Basis von Ethylen und/oder Propylen sowie aromatische Polyester wie PET, PEN oder PETG und transparente thermoplastische Polyurethane. Ferner können auch Polymere auf Basis von zyklischen Olefinen (z. B. TOPAS[®], ein Handelsprodukt der Firma Ticona), Poly- oder Copolykondensate der Terephthalsäure wie z. B. Poly- oder Copolyethylenterephthalate (PET oder CoPET) oder PETG eingemischt werden.

10

Auch Mischungen von mehreren transparenten thermoplastischen Polymeren sind möglich.

Bevorzugt sind Polycarbonate oder Copolycarbonate.

15

Besonders bevorzugte Polycarbonate sind das Homopolycarbonat auf Basis von Bisphenol A, das Homopolycarbonat auf Basis von 1,3-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan und die Copolycarbonate auf Basis der beiden Monomere Bisphenol A und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

20

Polycarbonate im Sinn der vorliegenden Erfindung sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate; die Polycarbonate können in bekannter Weise linear oder verzweigt sein.

25

Die Herstellung der Polycarbonate erfolgt in bekannter Weise aus Diphenolen, Kohlensäurederivaten, gegebenenfalls Kettenabbrechern und Verzweigern.

30

Einzelheiten der Herstellung von Polycarbonaten sind in vielen Patentschriften seit etwa 40 Jahren niedergelegt. Beispielhaft sei hier nur auf Schnell, „Chemistry and Physics of Polycarbonates“, Polymer Reviews, Volume 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964, auf D. Freitag, U. Grigo, P.R. Müller, H.

Nouvertne', BAYER AG, „Polycarbonates“ in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Volume 11, Second Edition, 1988, Seiten 648-718 und schließlich auf Dres. U. Grigo, K. Kirchner und P.R. Müller „Polycarbonate“ in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Band 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Cellulose-
5 ester, Carl Hanser Verlag München, Wien 1992, Seiten 117-299 verwiesen.

Für die Herstellung der Polycarbonate geeignete Diphenole sind beispielsweise Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenyle, Bis-(hydroxyphenyl)-alkane, Bis(hydroxyphenyl)-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide, Bis-(hydroxy-
10 phenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, α - α' -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole, sowie deren kernalkylierte und kernhalogenierte Verbindungen.

Bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-pro-
15 pan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol, 2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan, 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan, Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-sulfon, 2,4-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.
20

Besonders bevorzugte Diphenole sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.
25

Diese und weitere geeignete Diphenole sind z. B. in US-A 3 028 635, US-A 2 999 825, US-A 3 148 172, US-A 2 991 273, US-A 3 271 367, US-A 4 982 014 und US-A 2 999 846, in DE-A 1 570 703, DE-A 2063 050,
30

DE-A 2 036 052, DE-A 2 211 956 und DE-A 3 832 396, in FR-A 1 561 518, in der Monographie „H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964“ sowie in JP-A 62039/1986, JP-A 62040/1986 und JP-A 105550/1986 beschrieben.

5

Im Fall der Homopolycarbonate ist nur ein Diphenol eingesetzt, im Fall der Copolycarbonate sind mehrere Diphenole eingesetzt.

Geeignete Kohlensäurederivate sind beispielsweise Phosgen oder Diphenylcarbonat.

10

Geeignete Kettenabbrecher, die bei der Herstellung der Polycarbonate eingesetzt werden können, sind sowohl Monophenole als auch Monocarbonsäuren. Geeignete Monophenole sind Phenol selbst, Alkylphenole wie Kresole, p-tert.-Butylphenol, p-n-Octylphenol, p-iso-Octylphenol, p-n-Nonylphenol und p-iso-Nonylphenol, Halogenphenole wie p-Chlorphenol, 2,4-Dichlorphenol, p-Bromphenol und 2,4,6-Tribromphenol, 2,4,6-Trijodphenol, p-Jodphenol, sowie deren Mischungen.

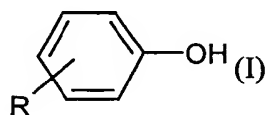
15

Ein bevorzugter Kettenabbrecher ist p-tert.-Butylphenol und Phenol.

20

Geeignete Monocarbonsäuren sind weiterhin Benzoesäure, Alkylbenzoesäuren und Halogenbenzoesäuren.

Bevorzugte Kettenabbrecher sind ferner die Phenole der Formel (I)



25

worin

- 14 -

R Wasserstoff oder ein C₁ bis C₃₀-Alkylrest, linear oder verzweigt ist, bevorzugt tert.-Butyl ist oder ein verzweigter oder unverzweigter C₈ und/oder C₉-Alkylrest ist.

5 Die Menge an einzusetzendem Kettenabbrucher beträgt bevorzugt 0,1 bis 5 Mol%, bezogen auf Mole an jeweils eingesetzten Diphenolen. Die Zugabe der Kettenabbrucher kann vor, während oder nach der Phosgenierung erfolgen.

10 Geeignete Verzweiger sind die in der Polycarbonatchemie bekannten tri- oder mehr als trifunktionellen Verbindungen, insbesondere solche mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen.

15 Geeignete Verzweiger sind beispielsweise Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis-[4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenylisopropyl)-phenol, 2,6-Bis-(2-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-4-methylphenol, 2-(4-hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Hexa-(4-(4-hydroxyphenylisopropyl)-phenyl)-orthoterephthalsäureester, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, Tetra-(4-(4-hydroxyphenylisopropyl)-phenoxy)-methan und 1,4-Bis-((4',4''-dihydroxytriphenyl)-methyl)-benzol sowie 2,4-Dihydroxybenzoesäure, Trimesinsäure, Cyanurchlorid und 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.

25 Die Menge der gegebenenfalls einzusetzenden Verzweiger beträgt bevorzugt 0,05 bis 2 Mol%, bezogen wiederum auf Mole an jeweils eingesetzten Diphenolen.

30 Die Verzweiger können entweder mit den Diphenolen und den Kettenabbrechern in der wässrig alkalischen Phase vorgelegt werden, oder in einem organischen Lösungsmittel gelöst vor der Phosgenierung zugegeben werden. Im Fall des Um-

esterungsverfahrens werden die Verzweiger zusammen mit den Diphenolen eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können ferner noch übliche Polymeradditive enthalten, wie z. B. die in EP-A 0 839 623, WO 96/15102 und EP-A 0 500 496 beschriebenen Antioxidantien und Entformungsmittel, aber auch literaturbekannte Flammenschutzmittel, Glasfasern, Füllstoffe, Schaummittel, Pigmente, optische Aufheller oder Farbstoffe, in den für die jeweiligen Thermoplasten üblichen Mengen. Bevorzugt sind Mengen von jeweils bis zu 5 Gew.%, bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.%, bezogen auf die Menge der Zusammensetzungen, besonders bevorzugt 0,01 bis 1 Gew.%, bezogen auf die Menge der Zusammensetzungen. Auch Mischungen mehrerer Zusatzstoffe sind geeignet.

Vorzugsweise betragen die als Verunreinigung vorhandenen Ionengehalte in den thermoplastischen Polycarbonaten weniger als 10 ppm, besonders bevorzugt weniger als 5 ppm.

Die Maßnahmen zur Herstellung der thermoplastischen Polycarbonate sind dem Fachmann geläufig.

Im Fall von mehreren thermoplastischen Schichten können die thermoplastischen Kunststoffe verschiedenartig oder gleichartig sein.

Geeignete Formkörper/Schutzschichtkombinationen sind beispielsweise in der EP 0 320 632 A aufgeführt. Vorzugsweise sind gleichartige Kunststoffe geeignet.

Zum Einsatz im erfindungsgemäßen Schichtsystem geeignete Lacksysteme sind solche, deren vernetzende Komponenten Acrylat-, Allyl-, Epoxy-, Siloxan-, Isocyanat-, Anhydrid-, und/oder Melaminformaldehydfunktionen aufweisen. Umfassende Beschreibungen solcher Lacksysteme finden sich in: „Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen“, Herausgeber: Dr. Hans Kittel, Verlag Hirzel, Stuttgart, 1998; in

„Lackkunstharze“ von Hans Wagner, Hans Friedrich Sarx, Carl Hanser Verlag München, 1971; speziell für Epoxy-Harze in „Epoxy Resins, Chemistry and Technology“ herausgegeben von Clayton A. May and Yoshio Tanaka bei Marcel Dekker, Inc. New York, 1973, Kapitel 7, Seite 451 ff.

5

Besonders bevorzugt sind Siloxanlacke wie z. B. in DE 4020316 A beschrieben.

Die Dicke der Lackschichten ist 1 bis 200 µm, bevorzugt 2 bis 50 µm und ganz besonders bevorzugt 2 bis 10µm. Die Viskosität des Lackes beträgt vorzugsweise 5 bis
10 10.000 mPa s.

Optional können die in den Schichten (A), (B), (C), (D) und/oder (S) eingesetzten Polymere oder Lacke weitere Additive enthalten, wie z. B. die in EP 0 839 623 A1 und EP 0 500 496 A1 beschriebenen Antioxidantien, Flammenschutzmittel, Füllmittel,
15 Schaummittel, herkömmliche Farbstoffe und Pigmente, optische Aufheller und Nukleierungsmittel oder ähnliche, bevorzugt in Mengen von jeweils bis zu 5 Gew.%, bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.%, bezogen auf die gesamte Mischung, besonders bevorzugt 0,01 bis 1 Gew.%, bezogen auf die Menge Kunststoff. Auch Mischungen dieser Zusatzstoffe sind geeignet.

20

Darüber hinaus können die Thermoplaste noch übliche Thermostabilisatoren enthalten. Als Thermostabilisatoren sind erfindungsgemäß besonders geeignet: gehinderte Phenole, beispielsweise Octadecyl-3-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionat (Irganox[®] 1076, Ciba Specialty Chemicals, Basel, Schweiz). Weiterhin sind erfindungsgemäß besonders geeignete Thermostabilisatoren Phosphite, insbesondere
25 Tris(2,4-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphit (Irgafos[®] 168, Ciba Specialty Chemicals, Basel, Schweiz) oder Phosphine wie z. B. Triphenylphosphin.

Die Thermoplaste des erfindungsgemäßen Schichtsystems können ferner übliche
30 Entformungsmittel enthalten. Besonders geeignete Entformungsmittel sind Pentaerythrittetra-
stearat (PETS) oder Glycerinmonostearat (GMS).

Die organischen Infrarot-Absorber, Ultraviolett-Absorber und sonstige Additive können in die einzelnen Schichten des erfindungsgemäßen Schichtsystems durch bekannte Methoden wie Compoundierung, Einmischen in Lösung, Coextrusion, Kneten, Einmischen beim Spritzguss oder als Masterbatch eingebracht werden.

Das erfindungsgemäße Schichtsystem kann durch bekannte Verfahren wie Lackieren, Coextrudieren, Heißpressen, Tauchen, Kleben, Aufpressen, UV- oder thermische Härtung, Kaschieren, Laminieren, Mehrkomponentenspritzguss, Auftragen aus Lösung, Hinterspritzen oder ähnliches in einem oder mehreren auch optional verschiedenen Schritten hergestellt werden.

Die so erhaltenen Formkörper können vor oder nach der Lackierung auch durch bekannte Verfahren wie Tiefziehen in die gewünschte Form gebracht werden.

Die Maßnahmen zur Herstellung der transparenten Thermoplasten sind dem Fachmann geläufig.

Das Aufbringen der einzelnen Schichten aufeinander kann zugleich oder unmittelbar nach der Formgebung des Grundkörpers geschehen, z. B. durch Coextrusion oder Mehrkomponentenspritzguss. Das Aufbringen kann aber auch auf den fertig geformten Grundkörper geschehen, z. b. durch Lamination mit einem Film oder durch Beschichtung mit einer Lösung.

Vorzugsweise wird Schicht (A) durch Lackieren, Schicht (B) durch Spritzgießen und Schicht (C) durch Heißlaminieren oder Hinterspritzen mit Schicht (B) hergestellt. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Schichten (A) und (B) durch Coextrusion hergestellt.

Alternativ kann Schicht (C) auch aufgeklebt werden. Als Klebstoff für Schicht (C) können beliebige, dem Fachmann zum Verkleben von Kunststoffen bekannte Kleb-

stoffe, beispielsweise solche auf Polyurethan und/oder Acrylat-Basis, eingesetzt werden. Vorzugsweise werden lösungsmittelfreie und hochtransparente Klebstoffe eingesetzt.

- 5 Die erfindungsgemäßen Schichtsysteme sind universell einsetzbar, wo Wärmedurchlässigkeit unerwünscht ist. Besonders geeignet ist die Anwendung bei Automobilkomponenten, wie z. B. Verschleißelemente, Autodachfenster, Kunststoffstreuungsscheiben und architektonischen Anwendungen wie Gebäudeverglasung, Gewächshauskomponenten, Wintergärten, Bushaltestellen oder ähnliche Anwendungen. Dabei
- 10 können auch Doppelstegplatten oder Multistegplatten verwendet werden. Ferner ist die Anwendung bei Spritzgussteilen wie Lebensmittelbehältern, Bestandteilen von Elektrogeräten und in Brillengläsern, z. B. auch für Schutzbrillen wie Schweißerschutzbrillen, möglich.
- 15 Das erfindungsgemäße Schichtsystem eignet sich zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere zur Herstellung von transparenten Kunststoffverschleißelementen wie z.B. Kunststoffverschleißelementen auf Basis von Polycarbonat und/oder Copolycarbonat. Gegenstand der Erfindung sind daher auch mit dem erfindungsgemäßen Schichtsystem hergestellte Formkörper.

Beispiele

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher beschrieben.

5

Herstellung von Probekörpern

Zur Herstellung der Probekörper wurde ein additivfreies, unstabilisiertes Polycarbonat (Makrolon® 2808 bzw. Makrolon® 3108 der Bayer AG, Leverkusen) mit einem
10 mittleren Molekulargewicht von ca. 28.000 bzw. 30.000 (M_w nach GPC) bei 300°C auf einem Zweiwellenextruder mit der in Tabelle 1 angegebenen Menge Additiv compoundiert und anschließend granuliert. Aus diesem Granulat wurden anschließend Farbmusterplatten abgespritzt (76 mm x 50 mm x 2,5 mm (Schicht B)).

15 Als IR-Absorber wurden folgende Verbindungen eingesetzt:

IR-Absorber (A): Vanadyl-5,14,23,32-tetraphenyl-2,3-naphthalocyanin (Aldrich, Steinheim, Deutschland),

20 IR-Absorber (B): Kupfer(II)-1,4,8,11,15,18,22,25-octabutoxy-29H,31H-phthalocyanin (Aldrich, Steinheim, Deutschland) und

Als UV-Absorber wurden 2-(2'-Hydroxy-3'-(2-butyl)-5'(tert.-butyl)-phenyl)-benzotriazol (Tinuvin® 350) und Bis-(3-(2H-benzotriazolyl)-2-hydroxy-5-tert.-
25 octyl)methan (Tinuvin® 360) der Ciba Spezialitätenchemie, Basel, Schweiz eingesetzt.

Tabelle 1

Zusammensetzung der Proben

Probe	
1	Schicht (A): 7 % UV-Absorber in Makrolon® 3108 Schicht (B): 70 ppm IR-Absorber (A) + 0,3 % UV-Absorber in Makrolon® 2808 Schicht (C): 3M® Solar Reflecting Film N-NPE 1458LP
2	Schicht (A): 7 % UV-Absorber in Makrolon® 3108 Schicht (B): 70 ppm IR-Absorber (B) + 0,3 % UV-Absorber in Makrolon® 2808 Schicht (C): 3M® Solar Reflecting Film N-NPE 1458LP

5

Die Farbmusterplättchen wurden anschließend mit einer 50 bis 70 µm dicken Polycarbonatfolie, bestehend aus 7 % Bis-(3-(2H-benztriazolyl)-2-hydroxy-5-tert.-octyl)methan, (Tinuvin® 360, Ciba Spezialitätenchemie, Basel) in Makrolon® 3108 (Thermoplast), verklebt.

10

Anschließend wurden die so beschichteten Farbmusterplättchen auf der Seite von Schicht (B) mit einer Reflexfolie vom Typ „Solar Reflecting Film, N-NPE 1458LP (3M®, St. Paul, USA), verklebt, so dass ein Schichtsystem mit folgendem Schichtaufbau erhalten wird:

15

Schicht (A) - Schicht (B) - Schicht (C) .

Als Klebstoff wurde ein Klebstoff vom Typ Helmitin 35050 (Firma Forbo Helmitin, Pirmasens, DE) eingesetzt.

20

Transmissionseigenschaften

Die Transmissionsspektren der Proben 1 und 2 wurden mit einem UV-VIS-NIR-Spektrometer „lamda 9“ der Firma Perkin Elmer im Bereich zwischen 300 und

2.500 nm gemessen. Daraus wurden gemäß SAE J 1796 (Ausgabe Mai 1995) die LTA- und TDS-Werte bestimmt.

Tabelle 2

5

Probe	LTA [%]	TDS [%]
1	75,8	44,1
2	70,7	40,0

10

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass die erfindungsgemäßen Schichtsysteme bei einfachem Aufbau eine hohe Transparenz (LTA-Wert >70) bei gleichzeitig effizientem Wärmeschutz (TDS-Wert < 50) aufweisen. Ein besonders ausgewogenes Verhältnis von LTA- und TDS-Wert wird durch Einsatz des IR-Absorbers Vanadyl-5,14,23,32-tetraphenyl-2,3-naphthalocyanin im erfindungsgemäßen Schichtaufbau erzielt (Probe 1). Daneben weisen die erfindungsgemäßen Schichtsysteme eine ausgezeichnete Langzeit-Witterungsstabilität auf. Selbst nach einer Xe-WOM Bewitterung von 3.000 Stunden zeichnen sich die erfindungsgemäßen Schichtsysteme durch ein ausgezeichnetes Transparenzverhalten sowie durch hervorragende Glanzwerte aus.

15

Patentansprüche

1. Wärmeabsorbierendes Schichtsystem, enthaltend mindestens eine erste Schicht (A), eine zweite Schicht (B) und eine dritte Schicht (C), wobei
- 5
- Schicht (A) Ultraviolett-Absorber enthält,
 - Schicht (B) organischen Infrarot-Absorber und Ultraviolett-Absorber enthält und
 - Schicht (C) eine im Infrarotbereich reflektierende Interferenzschicht
- 10 ist.
2. Schichtsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Interferenzschicht (C) ein selektiv reflektierendes Wechselschichtsystem ist, das mindestens zwei transparente Schichten (C1) und (C2) mit unterschiedlichen Brechungsindizes enthält.
- 15
3. Schichtsystem nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass Schicht (C) eine Vielzahl, insbesondere 20 bis 2.000, von alternierend übereinander angeordneten Schichten (C1) und (C2) umfasst.
- 20
4. Schichtsystem nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichten (C1) und (C2) unterschiedliche thermoplastische Materialien enthalten.
- 25
5. Schichtsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Schicht (C) ein selektiv reflektierendes Wechselschichtsystem aus Metall-, Oxid-, Nitrid- und/oder Oxynitridschichten ist.
- 30
6. Schichtsystem nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichten (A) und (B) eine Dicke von jeweils 1 bis 100 µm aufweisen.

7. Schichtsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Schicht (C) eine Dicke von 0,1 bis 200 μm aufweist.
- 5 8. Schichtsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat (S) eine Dicke von 1 bis 30 mm, insbesondere von 3 bis 5 mm aufweist.
9. Schichtsystem nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Infrarot-Absorber ausgewählt ist aus der Gruppe der
10 Phthalocyanine, Naphthalocyanine und Perylene.
10. Schichtsystem nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Ultraviolett-Absorber ausgewählt ist aus der Gruppe der
15 Hydroxy-Benzotriazole, Hydroxy-Triazine, Hydroxy-Benzophenone und arylierten Cyanoacrylate.
11. Schichtsystem nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichten (A) und (B) Schichten auf Polymer- und/oder
20 Lackbasis sind.
12. Schichtsystem nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Polymer ein transparenter Thermoplast, insbesondere ein Polycarbonat oder ein Copolycarbonat, eingesetzt wird.
- 25 13. Schichtsystem nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die einzelnen Schichten, beginnend mit der der Lichteinstrahlung zugewandten Seite, in folgender Reihenfolge angeordnet sind:
Schicht (A) - Schicht (B) - Schicht (C) oder
Schicht (A) - Schicht (C) - Schicht (B).
- 30

14. Schichtsystem nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass Schicht (A) als Lack oder als polymere Schicht und Schicht (B) als polymere Schicht ausgebildet sind.
- 5 15. Schichtsystem nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Schichtsystem ein Substrat (S) auf Basis von Glas oder einem transparenten thermoplastischen Polymeren, insbesondere Polycarbonat oder Polyestercarbonat, umfasst.
- 10 16. Schichtsystem nach Anspruch 15, gekennzeichnet durch folgenden Schichtaufbau, beginnend mit der der Lichteinstrahlung zugewandten Seite:
- Schicht (A) - Schicht (B) - Substrat (S) - Schicht (C) oder
Schicht (A) - Substrat (S) - Schicht (B) - Schicht (C) oder
15 Schicht (A) - Substrat (S) - Schicht (C) - Schicht (B).
17. Schichtsystem nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass Schicht (B) als Substrat (S) ausgebildet ist.
- 20 18. Verfahren zur Herstellung eines Schichtsystems gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Schichtsystem durch Coextrusion, Mehrkomponenten-Spritzguss, Spritzgießen, Hinterspritzen, Aufsprühen, Verkleben und/oder Auflaminieren der einzelnen Schichten (A), (B) und (C) sowie gegebenenfalls weiterer Schichten wie dem Substrat (S) hergestellt wird.
- 25 19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass Schicht (A) durch Lackieren, Schicht (B) durch Spritzgießen und Schicht (C) durch Heißlaminieren oder Hinterspritzen mit Schicht (B) hergestellt wird.

- 25 -

20. Verfahren nach Anspruch 18 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichten (A) und (B) durch Coextrusion hergestellt werden.
- 5 21. Formkörper, enthaltend ein Schichtsystem gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17.
22. Formkörper nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper ein transparentes Kunststoffverscheibungselement, insbesondere ein transparentes Kunststoffverscheibungselement auf Basis von Polycarbonat und/oder Copolycarbonat ist.
- 10 23. Verwendung eines Schichtsystems gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17 zur Wärmestrahlungsabschirmung von Kunststoffverscheibungselementen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/03615

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 B32B17/10 G02B5/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B32B G02B B60J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 99 36808 A (MINNESOTA MINING & MFG) 22 July 1999 (1999-07-22) examples 2,3 page 11, line 11 -page 12, line 17 page 38, line 28 -page 39, line 2 page 40, line 1-23 page 50, line 15 -page 51, line 14 claims 1,6,8 ---	1-9, 11-15, 18,21-23
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 08, 30 June 1998 (1998-06-30) & JP 10 077360 A (NIPPON SHOKUBAI CO LTD), 24 March 1998 (1998-03-24) cited in the application abstract --- -/--	1-9, 11-15, 18,21-23

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 August 2002

Date of mailing of the international search report

21/08/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stabel, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/03615

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 504 109 A (TAGA YASUNORI ET AL) 12 March 1985 (1985-03-12) claims 1,13 column 2, line 54 -column 3, line 11 -----	5,8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/03615

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9936808	A	22-07-1999	US 6049419 A	11-04-2000
			CN 1285922 T	28-02-2001
			EP 1055140 A1	29-11-2000
			JP 2002509279 T	26-03-2002
			WO 9936808 A1	22-07-1999
JP 10077360	A	24-03-1998	NONE	
US 4504109	A	12-03-1985	JP 1714919 C	27-11-1992
			JP 3070202 B	06-11-1991
			JP 58090604 A	30-05-1983
			DE 3276021 D1	14-05-1987
			EP 0080182 A1	01-06-1983

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/03615

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B32B17/10 G02B5/28

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B32B G02B B60J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 99 36808 A (MINNESOTA MINING & MFG) 22. Juli 1999 (1999-07-22) Beispiele 2,3 Seite 11, Zeile 11 -Seite 12, Zeile 17 Seite 38, Zeile 28 -Seite 39, Zeile 2 Seite 40, Zeile 1-23 Seite 50, Zeile 15 -Seite 51, Zeile 14 Ansprüche 1,6,8 ---	1-9, 11-15, 18,21-23
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 08, 30. Juni 1998 (1998-06-30) & JP 10 077360 A (NIPPON SHOKUBAI CO LTD), 24. März 1998 (1998-03-24) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung --- -/--	1-9, 11-15, 18,21-23

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. August 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/08/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Stabel, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/03615

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>US 4 504 109 A (TAGA YASUNORI ET AL)</p> <p>12. März 1985 (1985-03-12)</p> <p>Ansprüche 1,13</p> <p>Spalte 2, Zeile 54 -Spalte 3, Zeile 11</p> <p>-----</p>	5,8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/03615

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9936808	A	22-07-1999	US 6049419 A 11-04-2000
		CN 1285922 T 28-02-2001	
		EP 1055140 A1 29-11-2000	
		JP 2002509279 T 26-03-2002	
		WO 9936808 A1 22-07-1999	
JP 10077360	A	24-03-1998	KEINE
US 4504109	A	12-03-1985	JP 1714919 C 27-11-1992
		JP 3070202 B 06-11-1991	
		JP 58090604 A 30-05-1983	
		DE 3276021 D1 14-05-1987	
		EP 0080182 A1 01-06-1983	